

AC

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-077620

(43)Date of publication of application : 21.04.1986

(51)Int.Cl.

C01B 33/28  
B01J 29/28  
// C07C 2/86  
C07C 15/08

(21)Application number : 59-199800

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.09.1984

(72)Inventor : OTAKE MASAYUKI  
TSURITA YASUSHI

## (54) ZEOLITE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a zeolite compsn. useful as a novel catalyst by allowing an aq. mixture contg. sparingly water-soluble alumina source, silica source, and phosphate source, together with org. amine or quat. ammonium ion to cause hydrothermal reaction.

CONSTITUTION: An aq. mixture contg. sparingly water-soluble alumina source, silica source, and phosphate source together with an org. amine or a quat. ammonium ion is prepd. The aq. mixture is charged in an autoclave and heated to cause hydrothermal reaction. Crystalline aluminophospho silicate is obtd. by filtering the reaction liquid. The principal powder X-ray diffraction peaks of the zeolite compsn. are given in Table 1 and 2. The zeolite compsn. is suited as catalyst for reactions requiring shape selectivity, such as prepn. of dialkyl benzene compds., synthesis of hydrocarbon from methanol, etc.

面间距 (Å)	衍射级数	面间距 (Å)	衍射级数
11.1 ± 0.2	中	11.2 ± 0.2	中
10.0 ± 0.2	中	10.1 ± 0.2	中
9.0 ± 0.2	强	8.9 ± 0.2	强
7.6 ± 0.2	强	7.7 ± 0.2	强
5.3 ± 0.2	强	5.4 ± 0.2	强
4.9 ± 0.2	强	5.0 ± 0.2	强
3.8 ± 0.2	强	3.9 ± 0.2	强
3.5 ± 0.2	强	3.6 ± 0.2	强
3.0 ± 0.2	强	3.1 ± 0.2	强
2.8 ± 0.2	强	2.9 ± 0.2	强
2.5 ± 0.2	强	2.6 ± 0.2	强
2.2 ± 0.2	强	2.3 ± 0.2	强
2.0 ± 0.2	强	2.1 ± 0.2	强
1.8 ± 0.2	强	1.9 ± 0.2	强
1.6 ± 0.2	强	1.7 ± 0.2	强
1.5 ± 0.2	强	1.6 ± 0.2	强
1.4 ± 0.2	强	1.5 ± 0.2	强
1.3 ± 0.2	强	1.4 ± 0.2	强
1.2 ± 0.2	强	1.3 ± 0.2	强
1.1 ± 0.2	强	1.2 ± 0.2	强
1.0 ± 0.2	强	1.1 ± 0.2	强
0.9 ± 0.2	强	1.0 ± 0.2	强
0.8 ± 0.2	强	0.9 ± 0.2	强
0.7 ± 0.2	强	0.8 ± 0.2	强
0.6 ± 0.2	强	0.7 ± 0.2	强
0.5 ± 0.2	强	0.6 ± 0.2	强
0.4 ± 0.2	强	0.5 ± 0.2	强
0.3 ± 0.2	强	0.4 ± 0.2	强
0.2 ± 0.2	强	0.3 ± 0.2	强
0.1 ± 0.2	强	0.2 ± 0.2	强

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-77620

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 01 B 33/28  
 B 01 J 29/28  
 // C 07 C 2/86  
 15/08

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月21日

A-7918-4G

7059-4G

8217-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ゼオライト組成物

⑮ 特 願 昭59-199800

⑯ 出 願 昭59(1984)9月25日

⑰ 発 明 者 大 竹 正 之 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内⑱ 発 明 者 釣 田 寧 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書				
1 発明の名称	5.56 ± 0.1	弱	4.62 ± 0.1	弱
ゼオライト組成物	5.01 ± 0.1	弱	4.39 ± 0.08	弱
	4.60 ± 0.08	弱	3.86 ± 0.07	強
2 特許請求の範囲	4.25 ± 0.08	弱	3.73 ± 0.07	中
(1) 水に難溶性のアルミナ源とシリカ源、リン	3.85 ± 0.07	強	3.49 ± 0.07	弱
酸源及び有機アミン若しくは第4級アンモニ	3.71 ± 0.05	強	3.07 ± 0.05	弱
ウムイオンとを含有する水性混合物を水熱反	3.04 ± 0.03	弱	3.00 ± 0.05	弱
応させることにより得られる結晶性アルミノ	2.99 ± 0.02	弱	2.01 ± 0.02	弱
ホスホシリケートであつて、主要な粉末X線	2.94 ± 0.02	弱		
回折ピークが下記表-1又は表-2で示され				
るものであることを特徴とするゼオライト組				
成物。				

(2) 特許請求の範囲第1項に記載のゼオライト組成物において、該アルミナ源が擬ペーマイトであることを特徴とするもの。

(3) 特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のゼオライト組成物において、シリカ/アルミナのモル比が1~50の範囲にあることを特徴とするもの。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はゼオライト組成物に関する。詳しくは本発明は新規な結晶性アルミノホスホシリケート多孔体に関するものである。

表-1

表-2

面間隔(Å)	ピーク強度	面間隔(Å)	ピーク強度
11.1 ± 0.3	中~強	11.2 ± 0.2	中
10.0 ± 0.3	中~強	10.1 ± 0.2	中
7.4 ± 0.2	弱	6.73 ± 0.2	弱
7.1 ± 0.2	弱	5.75 ± 0.1	弱
6.3 ± 0.2	弱	5.61 ± 0.1	弱
6.04 ± 0.2	弱	5.03 ± 0.1	弱

## 〔従来の技術〕

周知の如くゼオライトは触媒を始めとして吸着剤、イオン交換剤などの広範な用途を有している。触媒としては例えば石油のクラッキング用として大量に利用されている。これはゼオライトが強い固体酸点を具備すると共に耐熱性等の実用的な側面においても優れているためである。また、ゼオライト触媒は反応選択性の面でも良好である。ゼオライトは一般的にはアルミノシリケートであり、その結晶は強固で均一な細孔構造を構築しているため分子の大きさがある程度まで識別でき、反応の選択性を有する。そのため反応の選択性が重要となる反応では、ゼオライト触媒の占める位置は大きい。

ゼオライトは結晶であり、その粉末X線パターンを観測すれば、異なる構造のゼオライトではその構造を反映する粉末X線回折図が異なるものとなる。このようにして識別されたゼオライトの数は、天然ゼオライトで約40種、合成ゼオライトで百数十種に及ぶと言われている。

は、R.M. Barrer らの先駆的研究以来、その実用上の重要性から数多くの研究が実施されている。

近年に至り、アルミナ源、シリカ源、水酸化物源及び水からなる混合物にさらに有機アンモニウムイオン、有機アミン等の有機テンプレート剤を添加することにより、従来とは異なる結晶構造を有するゼオライトが生成することが報告された。このようなゼオライトとしては、例えばZSM-5あるいはZSM-11などのいわゆるペンタシル型ゼオライトが代表的なものである。ペンタシル型ゼオライトは酸素ノ孔環より成る細孔を有するために効果的な形状選択性を示す。このゼオライトは特にメタノールからのガソリン合成、芳香族化合物の選択的合成等に優れた触媒となる。ペンタシル型ゼオライトはその独自の構造の他、天然ゼオライトあるいはそれまで知られていた合成ゼオライトに比較してシリカ/アルミナモル比が高いことも特徴である。そのシリカ/アルミナモル比は約20か

これはゼオライトが比較的簡単な化合物の組合せから生じる結晶ではあるが、生成物は必ずしも熱力学的に最も安定な相ではなく準安定相のためである。

ゼオライトは、まずその骨格構造により特徴づけられるが、それ以外の性質も重要であり、特に触媒として使用する場合には、同一骨格構造のゼオライトであつても他の諸性質の相違が反応活性に大きな影響を及ぼす。例えばゼオライトのシリカ/アルミナ比は固体酸点の数や強度に関与し、結晶の大きさは反応選択性に関係する。また、触媒活性点の分布位置も反応活性、生成物分布に影響する可能性がある。

合成ゼオライト、特に結晶性アルミノシリケートゼオライトは、一般的に言えば、少なくともアルミナ源、シリカ源、水酸化物源及び水からなる混合物を加熱することにより合成される。加熱は実用上約50℃から約300℃の温度で自己水蒸気圧下に実施され、この反応は通常、水熱反応と称されている。ゼオライトの製造法

らほぼ無限大まで変化させることができる。

上記のペンタシル型ゼオライト、特にZSM-5型ゼオライトに代表されるいわゆる高シリカゼオライトは、従来のゼオライトに比較して反応選択性、触媒寿命の点などで卓越する場合が多いため、その合成法に関しては種々の角度から研究され、様々な製造法が提案されている。ZSM-5ゼオライトにおける研究の一部を概略的にまとめると、

- ① より安価な有機テンプレート剤を使用した合成法（特開昭53-134,799、特開昭55-67,522など）
- ② より規定された形態の結晶の合成法、特に大きい結晶サイズの製造法（特開昭56-45,819、特開昭56-114,817など）
- ③ アルミニウムの分布位置の制御（USP 4,088,605）あるいは複合化したゼオライト（特開昭58-24,353）
- ④ 格子中のアルミニウムの一部または大部分を他の元素、例えばホウ素、鉄、ガリウム等

に置換したゼオライト（特開昭 53-55,500）  
などが挙げられる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、ゼオライトは通常化学的に厳密、  
面的には限定しがたいゲルから合成されるた  
め、仕込み組成比の他、水熱反応条件、室温で  
の熟成時間、原料源の違いなどにより生成する  
ゼオライトが異なる場合もある。即ち、ゼオラ  
イト生成過程は非常に複雑であり、今までのデ  
ータを参考にして帰納的にゼオライト設計を行  
うことはある程度可能なものの、新規な結晶構  
造を得るためにはどのような合成条件が必要か  
を演繹的に考えることは困難である。そのため、  
現状のゼオライト合成においては、試行錯誤的  
な要素が多い。この点は研究報告例の多い ZSM-5 型ゼオライトにおいても同様である。さ  
らに触媒活性、選択性をゼオライト合成段階か  
ら完全に制御するのは困難な状況にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは以上のような背景に鑑み、一層

有効なゼオライト合成法について鋭意検討を重ねた結果、従来のゼオライト合成、特にベンタ  
シル型ゼオライト合成に使用された例がほとん  
どないアルミナ源を用いると共に、リン酸源を  
共存させることにより、いくつかの特徴を有す  
る新規なゼオライト組成物を見出すに到つた。  
さらに、これらを触媒として適用した際には従  
来の ZSM-5 型ゼオライトよりも選択性が非常  
に良好であるとの結果を得て本発明を完成した。

即ち本発明の目的は新規で有用なゼオライト  
組成物を提供することにある。その要旨は、水  
に難溶性のアルミナ源とシリカ源、リン酸源及  
び有機アミン若しくは第 4 級アンモニウムイオ  
ンを含有する水性混合物を水熱反応させるこ  
とにより得られる結晶性アルミノホスホシリケ  
ートであつて、主要な粉末 X 線回折ピークが下  
記表-1 又は表-2：

表-1

面間隔 (Å)	ピーク強度
11.1 ± 0.3	中～強
10.0 ± 0.3	中～強
7.4 ± 0.2	弱
7.1 ± 0.2	弱
6.3 ± 0.2	弱
6.04 ± 0.3	弱
5.56 ± 0.1	弱
5.01 ± 0.1	弱
4.60 ± 0.08	弱
4.25 ± 0.08	弱
3.85 ± 0.07	強
3.71 ± 0.05	強
3.04 ± 0.03	弱
2.99 ± 0.02	弱
2.94 ± 0.02	弱

表-2

面間隔 (Å)	ピーク強度
11.2 ± 0.2	中
10.1 ± 0.2	中
6.73 ± 0.2	弱
5.75 ± 0.1	弱
5.61 ± 0.1	弱
5.03 ± 0.1	弱
4.62 ± 0.1	弱
4.39 ± 0.08	弱
3.86 ± 0.07	強
3.73 ± 0.07	中
3.49 ± 0.07	弱
3.07 ± 0.05	弱
3.00 ± 0.05	弱
2.01 ± 0.02	弱

で示されるものであることを特徴とするゼオラ  
イト組成物、に存する。

以下、本発明につき詳細に説明するが、まず  
本発明に係るゼオライト組成物及びその合成法

における特徴について説明する。

その第 1 の特徴は、本発明に係るゼオライト  
組成物の製造においては、アルミナ源として水  
に実質上不溶な固体状のアルミナ給源を用いる  
ことである。従来、シリカ／アルミナ比が 10  
以上のゼオライトの合成に際しては水に易溶性  
のアルミナ源を使用することが一般的である。  
このようなアルミナ源の代表的な例としては硫  
酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなどが  
ある。この理由としては、水に可溶性のアルミ  
ナ源を用いてゲルを調製した方が、反応性の良  
いゲルが生成し、そしてゼオライト結晶の成長  
が容易になるためと推定される。これに対し、  
水に不溶性のアルミナ源を使用する例としては、  
例えば 082-1 型ゼオライト（特開昭 57-  
7,823）等のシリカ／アルミナモル比が低い  
ゼオライトの合成に比較的多く見られるが、Z  
SM-5 型ゼオライト合成の実施例等では圧倒  
的に水に可溶性のアルミナ源を使用した実施例  
が多い。本発明は水に不溶性のアルミナ源を

使用しても、リン酸等が存在する条件下では、従来よく使用されてきた水に易溶性のアルミナ源よりも良好な性質を有するゼオライト組成物が生成することを見出した。水に不溶性のアルミナ源としては、水酸化アルミニウム、水和アルミナ、各種の非晶質または結晶性アルミナ、リン酸アルミニウム等を挙げることができ、いずれも本発明に適用しうるが、これらの中でも擬ペーナイト相のアルミナを使用するのがより好適である。

本発明の第2の特徴としては、高シリカゼオライト、特にZSM-5型ゼオライトとしては仕込み時のシリカ／アルミナモル比を顕著に低くし得る点であり、このため生成物のシリカ／アルミナモル比も同様に低いという点である。モービル・オイル社により開発された高シリカゼオライトZSM-5では、生成物のシリカ／アルミナモル比が通常20以上から低アルミナの存在しない状態のものまで広範囲に合成されている。前述のようにZSM-5型ゼオライトでは

を抑制して生成することを見出した。本発明により始めて仕込み時のシリカ／アルミナモル比が20より低く、さらに5程度であつても、ZSM-5型ゼオライトが純粋な結晶相としてあるいは微量の他の結晶相を含むのみの殆ど純粋な結晶組成物として得られることが明らかになった。なお、他の結晶相がいくらか粉末状態で観察される場合においても、反応選択性は良好である。

本発明の第3の特徴は、本発明に係るゼオライト組成物中にリンが含まれることである。ゼオライト、例えばZSM-5型ゼオライトにおいては、通常、ゼオライトを一度合成した後に、種々のリン化合物によつて当該ゼオライトを修飾する方法が知られている(J. Catal., 76, 418 (1982))。リンを担持することにより、触媒としての反応の選択性改良が認められている。これに対して、リン酸源を合成時に添加してゼオライトを製造する技術も公知であり、例えば特開昭59-13,621にはリン酸塩を緩衝

シリカ／アルミナモル比が高いことが特徴的であり、実際その製造例、使用例を見るに、その比が約30以上の場合が多い。高シリカゼオライトの合成では、仕込みゲル組成のシリカ／アルミナモル比が生成物のシリカ／アルミナモル比とほぼ対応するので仕込み時のこの比も約30以上の場合が多い。この比が低く、特に20以下となつた場合には他の結晶相、例えばモルデナイトあるいはα-クリストバライトなどが、ZSM-5型ゼオライトにかわり主たる結晶相となるか、非晶質の生成物しか得られない。すなわち、実質上他の不純物相に汚染されていないZSM-5型ゼオライトを合成することは困難であつた。そのため、これらを触媒として用いた場合は反応選択性等が当然良好ではなかつた。しかしながら、本発明者らは水に不溶性のアルミナ源、特に擬ペーナイト相を使用し、リン酸源を共存させることにより、シリカ／アルミナモル比が20より低い場合でも目的とするゼオライト相が容易にしかも他の結晶相の汚染

剤として使用する方法が開示されている。この公開特許公報ではシリカ／アルミナモル比が20より大きく、好ましくは500以上の高シリカゼオライトを合成する際にリン酸塩を添加し、結晶形態を規定したゼオライトを製造する方法を記載している。その生成物中に含まれるリンの含有量は0.0 wt%程度以下である。また、従来の他の公知の技術を見てもZSM-5型ゼオライト中に含まれるリンの含有量は僅かである。これに対し、本発明者らが完成するに到つたゼオライト製造法に依れば、生成物中のリンの含有量は少なくとも0.05 wt%以上であり、ある場合では1.0 wt%以上にも達する。すなわち本発明に係るゼオライト組成物中には、それを修飾する以前にかなりの量のリンが存在する。

本発明の第4の特徴としては、本発明によるゼオライト組成物を触媒として用いた場合に、その反応選択性が良好なことがある。すなわち、本発明により製造された、例えばZSM-5型ゼ

オライトは、後に示す実施例より明らかな如く、従来のZSM-5型ゼオライトと比較してその反応選択性に優れ、従来のZSM-5型ゼオライトが保持する形状選択性がさらに改良されることが判明した。

次に本発明に係るゼオライト組成物の製造方法について説明する。

本発明のゼオライト組成物は従来のアルミノシリケートゼオライト合成と同様に、反応混合物を形成した後、結晶化が進行するまで加熱することにより合成される。反応混合物はリン酸源、シリカ源、(必要により)水酸化物源、水及び有機アミン若しくは第Ⅳ級アンモニウムイオンを混合することにより調製される。リン酸源としてはリン酸が、アルミナ源としては水に実質上不溶性のアルミナ、特に擬ペーマイト相が好適に使用される。また、水溶液中で不溶性のアルミナを形成することの可能なアルミナ源あるいはリン酸アルミニウム及びそれを水溶液中で形成しうるリン酸源及びアルミニウム源の

組合せも用いることが可能である。シリカ源としては従来のゼオライト製造技術で使用される水ガラス、コロイド状シリカ、シリカヒドロゲル、無水ケイ酸、オルトエチルシリケート等を用いることができるが、好ましいシリカ源はコロイド状シリカである。有機アミンとしては、1〜3級の炭素数1〜4のアルキル基を有するアミンが、また第Ⅳ級アンモニウムイオン源としては、第Ⅳ級アンモニウム塩あるいは水酸化アルキルアンモニウム等が好適である。また、水溶液中でこれらを生成すると予想される化合物の組合せ、例えばアミンとハロゲン化アルキルとを使用することも可能である。水酸化アルキルアンモニウム或いは有機アミンを添加する場合には、水酸化物源の添加を省くこともできる。水酸化物源はシリカ源として水ガラスを使用する場合にもその添加を省くことができるが、例えばシリカゾルと第Ⅳ級アンモニウム塩の組合せで用いる際には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水酸化物、アルカリ土

類水酸化物等を適当量加えることが必要である。

水熱反応前に調製するスラリー状混合物の組成範囲は以下の通りである。

成分	割合	好適な範囲	より好適な範囲
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	モル比 1〜1000	1〜200	2〜100
$\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	0.05〜1.0	0.05〜0.50	0.05〜0.40
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	0.02〜2.00	0.05〜2.00	0.10〜2.00
$\text{R}/\text{SiO}_2$	0.01〜1.0	0.01〜1.0	0.01〜0.5

(ただしRは有機基を表す)

ゲル組成物は実質的に結晶化が進行する温度で必要な時間加熱することで目的生成物へと導くことができるが、好適には100〜300℃の反応温度で結晶化が進行するまで加熱を実施することが好ましい。加熱反応時間は、使用する原料、混合物組成比、水熱反応器温度などによつて当然変化するが、実質的には1〜2時間から約30日間が適当である。該反応は通常ゲル組成物を耐圧容器に入れて自然発生圧下あるいは結晶化を阻害しない気体の共存下で合成される。このようにして得た生成物は、前記表-1又は表-2、主として表-1に示される粉末X線回折パターンを有し、その組成は好適には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が1〜100、さらに好ましくは1〜50、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が0.01〜1.0の範囲に存在する。

上述のごとく製造されたゼオライト組成物中には添加した有機テンプレート剤が取り込まれているか、これは例えば焼成により容易に除去することができる。この操作によりゼオライト

中の水分も除かれ、いわゆる活性化された状態となり、種々の分子例えば水、有機化合物等を吸着しうる状態となる。

さらに触媒として用いる場合、所望であれば様々の金属<sup>でイオン</sup>交換することができる。また当該ゼオライトをH型にするには、当業者によく知られているように、アンモニウムイオンでイオン交換した後、焼成するか、あるいは直接酸と反応させることにより実施できる。

本発明によるゼオライト組成物を触媒として用いる反応としては、様々のものが挙げられるが、特に形状選択性が必要とされる反応、例えばジアルキルベンゼン化合物の製造、メタノールからの炭化水素合成等に好適に用いられる。

このような例の1つとしてトルエンのアルキル化によるジアルキルベンゼンの製造がある。従来からトルエンをメチル化してキシレン類を製造する技術が知られており、種々の触媒で検討されてきた。ZSM-5型ゼオライトを触媒とし、トルエンのメタノールによるアルキル化反

応でキシレン類を製造する技術は公知である。しかし、未修飾のZSM-5では、最も有用であるp-キシレンの選択率が低く、キシレン類の分布は熱力学的組成に近いものになつてゐる。本発明に係る生成物を触媒として使用することにより、未修飾のままでもp-キシレンの選択率が改良される。本発明に係る生成物を触媒としてトルエンをアルキル化してジアルキルベンゼンを製造する際の反応条件としては、常圧〜50 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、温度300〜600℃、トルエン/アルキル化剤のモル比1〜5、及びWHSV 0.5〜40 hr<sup>-1</sup>の範囲が適当である。反応ガスとして水素を同伴ガスとして使用する場合にはH<sub>2</sub>/トルエンのモル比1〜10の範囲が好適である。アルキル化剤としてはメタノール、エタノールなどのアルコールや、エチレン、プロピレン等のオレフィンが好適に使用できる。  
〔実施例〕

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、

以下の実施例によつて限定されるものではない。なお以下の実施例において、擬ベーマイトとしてはコンディヤ社製品( $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量75%)を、またシリカゾルとしては触媒化成社製品(カタロイドS-30H,  $\text{SiO}_2$  含有量30%)を用いた。

#### 実施例1

水酸化ナトリウム15.2gを水200 mlに溶解し、これに85%リン酸23.1gを水200 mlに溶解した水溶液を混合した。この溶液にテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)18.7gを添加し、撹拌を続けながら擬ベーマイト6.9gを加えた。この混合物を均一になるまで撹拌した後、100.2gのシリカゾルを徐々に添加し、ついで4.5gの水酸化ナトリウムを30 mlの水に溶解した溶液を加え、室温で約30分間撹拌した。このゲル組成物をステンレス製オートクレーブに移し、160℃で75時間加熱して水熱反応させた。逡巡して生成物を回収し、1 Lの水、500 mlの熱水、さらに2



との水で洗浄した後、 $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。収量 $47.5\text{g}$ 。この生成物の粉末X線回折図は、ZSM-5型のパターン（前記表-1）を示し強く微量のギスモンデン型結晶によると思われる回折ピークが検出された。

本実施例におけるゲル組成は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1.0、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  0.20、 $\text{NaOH}/\text{SiO}_2$  0.96、 $\text{R}/\text{SiO}_2$  0.14であつた。また生成物の化学分析値はP 1.6 wt%、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 0.21、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比 10.1であつた。

#### 実施例2~10

実施例1とはほぼ同様の操作により合成を行つた。これらのゲル組成及び水熱反応条件を表3に示した。

#### 比較例1

アルミナ源として擬ペーライトのかわりにアルミン酸ナトリウムを使用して実施例1と同じ組成の混合物を調製し、 $150^{\circ}\text{C}$ で6時間、水熱反応を行なつた。生成物の粉末X線回折パターンを測定した所、非晶質相であつた。

#### 実施例11

実施例1~10で合成した水熱反応生成物を次のようにして触媒化（H型化）した。まず水熱反応生成物を空気流通下 $540^{\circ}\text{C}$ で6時間焼成した。次にこの焼成品1.0g当り塩化アンモニウム1.33g、水1.1mlの水溶液中にて、 $100^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱した後戸過した。この操作を3回繰り返した後、生成物を水でよく洗い、 $100^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。さらに打錠成型して $7\sim 12\text{mm}$ の粒径にそろえた後、空気流通下 $540^{\circ}\text{C}$ で再度6時間焼成した。表3にこれらの触媒番号と化学分析結果とを記載した。

表 3

実施例	テンプレート 剤 (R)	ゲル組成 (モル比)					水熱反応条件	XRD	触媒 番号	生成物 (H型) 分析結果		
		$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{NaOH}$	R				P (wt%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)
2	TPABr	0.20	0.10	1.0	0.89	0.14	$150^{\circ}/72\text{hr}$	ZSM-5型	2	0.18	10.5	0.023
3	"	"	0.20	"	"	"	$160^{\circ}/71\text{hr}$	"	3	0.024	4.9	0.024
4	"	"	"	"	0.96	"	$160^{\circ}/111\text{hr}$	"	4	0.33	5.4	0.33
5	"	"	"	"	1.03	"	$160^{\circ}/72\text{hr}$	"	5	0.21	5.3	0.21
6	"	"	0.08	"	0.89	"	$150^{\circ}/$	"	6	0.94	13.6	0.16
7	"	"	0.04	"	0.85	"	$/$	"	7	1.5	27.1	0.45
8	"	"	0.02	"	0.82	"	$/69\text{hr}$	"	8	0.22	49.2	0.12
9	TBABr*1	"	0.20	"	0.96	"	$160^{\circ}/87\text{hr}$	"	9	0.021	4.2	0.021
10	TBABr*2	"	"	"	"	"	$160^{\circ}/72\text{hr}$	ZSM-11型*3	10	0.026	5.2	0.026

〔注〕 \*1) TBABr: テトラエチルアンモニウムブロミド

\*2) TBABr: テトラブチルアンモニウムブロミド

\*3) ZSM-11型: 前記表-2の回折パターン

## 実施例 13-16

実施例 11 で調製した各触媒を用いてトルエンのメタノールによるアルキル化反応を実施し、p-キシレン合成に対する形状選択性を評価した。反応は常圧流通反応で石英製の反応管を用いた。反応条件はトルエン/メタノールモル比 2、 $WHSV / 10 \text{ hr}^{-1}$  で行なつた。なお触媒は反応前に窒素気流中、500℃で 1 時間前処理した後、反応に供した。これらの結果を表 4 にまとめて示した。

## 比較例 2

以下のようにしてリン酸源を添加せず、水に可溶性のアルミナ源を使用して ZSM-5 型ゼオライトを合成した。

2.9 g の水酸化ナトリウムを 100 ml の水に溶解した水溶液に 6.2 g のアルミン酸ナトリウムを添加した後、29.9 g のジエタノールアミンを加えた。次に、攪拌を続けながら 26.4 g のシリカゾルを加えた後、さらに窒素で 30 分間攪拌した。このゲル水溶液を 170℃で 8

時間水熱反応を行なつた。

## 比較例 3

比較例 2 の水熱反応生成物を実施例 11 と同様にして触媒化し、実施例 12 と同様な条件下に反応を実施した。結果を表 4 に示す。

表 4

実施例	触媒番号	反 応 結 果 *)			
		反 応 時 間			
		1~2 hr	3~4 hr	5~6 hr	7~8 hr
12	1	500°	←	←	←
		26.4	26.9	27.1	26.0
		60.8	64.4	65.7	66.0
13	4	525°	←	←	←
		29.3	30.7	32.4	31.6
		52.0	55.5	57.9	59.1
14	5	500°	←	←	
		26.2	26.5	27.2	
		51.7	54.4	56.6	

15	6	500°	←	←	←
		27.0	28.7	28.1	27.2
		42.0	44.0	44.5	44.5
16	7	500°	←	←	←
		27.9	28.2	27.3	29.0
		42.2	43.3	44.4	44.5
比較例 3		505°	←	510°	
		44.3	38.6	33.7	
		23.8	24.6	25.6	

\*) 反応結果の各欄中、上段は反応温度(℃)を、中段はトルエンの転換率(%)；理論最大値は50%)を、また下段は生成キシレン中のp-キシレンの割合(%)を示す。

上記表 4 から本発明に係るゼオライト組成物は従来の ZSM-5 型ゼオライトに比較して、p-キシレンの選択性が大幅に向上していることが認められる。

## 〔発明の効果〕

本発明のゼオライト組成物はこれを触媒として使用した際に選択性、特に形状選択性が良好である。

特許出願人 三菱化成工業株式会社  
代理人 弁理士 長谷川 一  
ほか 1 名